

⑪特許公報(B2)

昭54-11245

⑤Int.Cl.2

C 22 C 38/40

識別記号 ⑥日本分類

CBW 10 J 172
10 S 3

厅内整理番号 ⑦⑧公告 昭和54年(1979)5月14日

6339-4 K

発明の数 1

(全 7 頁)

1

⑨耐食性ステンレス鋼合金

審 判 昭48-691

⑩特 願 昭44-92241

⑪出 願 昭44(1969).11月19日 5
優先権主張 ⑫1968年11月27日 ⑬米国
(US) ⑭1779609⑮發明者 ルイス・ボマロイ・マイヤース
アメリカ合衆国ペンシルベニア州
リーディング・マウント・ベン・10
エンドリツチ・アベニュー 238
カーミット・ジョン・ゴード・ジ
ュニア同
アメリカ合衆国ペンシルベニア州
リースポート・アール・デイー 15
カーベンター・テクノロジー・コ
ーポレーション
アメリカ合衆国ペンシルベニア州
リーディング・バーン・ストリー
ト 101

⑯代理人 弁理士 渡村皓 外2名

⑰引用文献

特 許 67615

特 許 115409

特 許 115984

特 公 昭27-1102

特 公 昭28-3457

特 公 昭39-15518

特 公 昭42-26390

特 公 昭43-19746

発明の詳細な説明

本発明はステンレス鋼合金に関し、且つ更に、特に高い強度と耐食性の組合せを有ししかも比較的安価なステンレス鋼に関する。

化学及び石油工業に於ては、必要な強度と耐食性の組合せが、その使用が禁止的な程高価な合金

による以外には、現在利用しうる合金によつては満足出来ない多くの例がある。我々の知識では、現在酸化性及び還元性酸媒体に対して良好な耐食性を有する高い強度の使用可能の組合せは

A.I.S.I. の 660 型合金が唯一つ利用出来るもので、これは 300 及び 400 系列合金に比較すると極めて高価である。もつと価格の適度の合金の中では、A.I.S.I. の 410 型が、最少約 70.5 kg/mm² (100000 psi) の 0.2% 降伏強度を有するが、実質的に酸に対する耐食性はない。410 型よりは多少高価ではあるが、A.I.S.I. の 304 型は硝酸のような酸化性の酸に対しては優れた耐食性を有するが、然し、不幸にしてその 0.2% セットでの降伏強度が 35.25 kg/mm² (50000 psi) よりも低いために高強度と耐食性を要する用途には全く不適当である。たとえ、A.I.S.I. の 316 型が実質的に 304 型より高価(約 20% 又はそれ以上)としても、それは高い強度を持たないでも、硫酸のような還元性酸媒

20 体による腐食には耐えるのである。

先述の事実に対して、我々は焼鈍状態で、室温の 0.2% 降伏強度が約 66.79 kg/mm² (95000 psi) のステンレス鋼合金を提供する。我々の合金は重量で 5% の沸騰硝酸中では年間 100 ミル 25 以下、好適には 50 ミル以下で、重量で 5% で室温から 50 ℃ までの温度の硫酸中でも良好な耐食性を有し且つ水素脆性に対して良好な耐性を有する。

好適には、焼鈍温度から冷却されたときの合金 30 は所望の強度と耐食性を有し、且つ又その合金は容易に成型され且つ機械加工される程十分に軟かく且つ延性を有する。

本発明の利点と目的は次の詳細な説明と実施例から明白になるであろう。

35 先述の結果を生ずる事の出来る化学成分は良好な冶金学的操作によつて重量パーセントで次のようであるが、然し 1 ~ 2 % 以上のデルタ・ンエラ

イドを含有しない実質的にマルテンサイトの顕微鏡組織を提供する成分になつてゐるときにのみ限られることが明らかとなつた。

	広い範囲	好適な範囲
C 炭素	< 0.2	< 0.1
Mn マンガン	< 2*	< 0.75
Si 硅素	< 2.5	< 0.5
P 磷	< 0.05	< 0.03
S 硫黄	< 0.05*	< 0.03
Cr クロム	1.3.5 - 1.7	1.4.7.5 - 1.6.2.5
Ni ニッケル	4 - 9	5 - 7
Mo モリブデン	0.5 - 3	0.75 - 2
Cu 銅	0.75 - 3	1 - 2
Nb ニオブ	< 1.0 × 0	< 1.0 × 0
Ti チタン	< 5 × 0	< 5 × 0
Co コバルト	< 6	--
B 硼素	< 0.01	--

* 快削性のために 3.5% Mn 及び又は 0.5% S のような多量の Mn と S が含有されてもよい。

** 又は当量のタンクスチール

本発明の化学成分の幾部は好適には実質的に、良好な実用上の冶金操作に主要でない不純物を除いて、鉄である。本発明の合金が例えば電気炉を用いて調製されるとき、マンガン及び硅素の代り又は添加物としての脱酸剤、例えは、アルミニウム、ジルコニウム、マグネシウム又は希土類元素は、約 0.01 ~ 0.1% という少量のこれら元素の 1 つは偶然の不純物として存在してもよい。通常窒素は不純物として存在するが、然しそれは有力なオーステナイト生成元素であり（同重量バーセントのニッケルの約 30 倍の効果）又その硬化能力のために、好適には添加されず、且つ 0.1% 以上存在すべきではない。添加元素は、その所望の性質を損じない程度化学成分では存在してもよい。上述の広い範囲を有してステンレス鋼合金が提供されるとき、それは重量で 6.5% の沸騰硝酸中では 100 ミル/年以上の金属を損耗しないし、且つ水素による脆性には高度の耐性を有する。それは又、室温の重量で 5% 硫酸には実質的に金属の損耗がなく且つ、50°C の重量で 5% 硫酸には良好な耐性を有する。

上記好適範囲を有してステンレス鋼合金が調製されたときは、それは重量で 6.5% の沸騰硝酸中で約 50 ミル/年以上の速度で金属を損耗する事

はない。

本発明の鋼では、クロム、ニッケル、モリブデン（又は当量のタンクスチール）及び銅は実質的な合金元素であるに過ぎない。実質的にマルテンサイトの顕微鏡組織を確保するために、上述の範囲に注意深く化学成分を均衡させると、それは本合金の耐食性の特徴を提供し、且つマルテンサイト反応はその強度を提供する。それは、合金の化学成分の均衡をとる場合に含有の全元素の顕微鏡組織に対する効果が考慮され該効果を意図的に加えるべきかあるいは加えないべきかの理由となる。通常耐食性を減じない残留オーステナイトは、好適には、約 10 ~ 15% より多くはならない。その理由は、マルテンサイト反応は 10 ~ 15% 以上の残留オーステナイトでは、所望の強度を常に提供する事が出来ないからである。一方、少量のデルタフェライトの存在は本発明の合金の強度に不利な効果を有しないが、1 ~ 2% より幾らか多くとも酸による腐食に対する重大な抵抗の喪失を生ずる。かくして、デルタ・フェライトは最小限に保持されるべきで、且つ 1 ~ 2% 以上本発明の合金には存在すべきではない。最良の結果のためには、合金は、全くデルタ・フェライトが存在しない方がよい。

窒素同様炭素は有用なオーステナイト生成元素であり且つ、好適に適當量のニオブ又はチタンによって安定化されぬ限り、又ニッケルの効果の 30 倍と見做すべきである。炭素は通常、本発明の合金には故意には加えられないが、然し約 0.2% 以下の量までは許容される。

好適には、炭素は約 0.1% 以上でなく、保持され、且つ約 0.03% 以上の量で存在するときは、重量バーセントでその重量の約 10 倍のニオブ又はその重量の約 5 倍に等しい量のチタンが伴われるべきである。上述の割合のニオブとチタンは炭素を安定化するように働くので、最早、オーステナイトを形成する効果はない。使用しうる他の炭素の安定剤は個々に又は合計して 1% 以下のジルコンバナジウム及びタンタルを含み、炭素含有量の 5 ~ 10 倍使用される。炭素は安定化されぬ限り、その重量バーセントは、本発明の化学成分では、ニッケル当量の 30 倍として計算される。又、安定化されぬ限り本発明の合金に存在する炭素は、その焼鈍温度から焼入されたときに形成されるマ

ルテンサイトを硬化する傾向を有する。この硬化は、10-15%以上のオーステナイトの残留を伴う弱化効果を或る程度、相殺するが、硬化の効果が合金の工作を妨害するときには望ましくない。この硬化の効果が邪魔にならず且つ残留元素の割合が、合金のマルテンサイトの均衡を確保するために炭素が安定される必要のないような状態であるときは、炭素安定化剤の添加は省略する事が出来る。

マンガンは最大約2%まで許容されているが、マンガンも珪素も本発明の合金には望ましい合金添加物ではなく、且つ酸化性の酸に於ける耐食性に若干の損失があつても、快削性が望まれる処では、マンガンは約3.5%まで増加してもよい。マンガンはオーステナイト生成元素としてニッケルの効果の約1/2である。従つて、ニッケル当量を計算する場合には、マンガンの含有量は0.5倍に計算すべきである。珪素は耐酸化性を本発明の合金に付け加える点を除いて、本発明の合金に化学的及び物理的性質に追加又は削除する事はないよう見える。然し、本発明の合金のマルテンサイトの均衡に逆効果を持たぬ限り、珪素は最大約2.5%までの範囲で存在してもよい。珪素はクロムの1.5倍のフェライト生付元素としての効果をもつ。かくして本発明の合金のクロム当量を計算する場合に、珪素含有量は重量パーセントで1.5倍に計算すべきである。

磷と硫黄は、快削性が望まれ、耐食性の減少が許容される場合0.5%の硫黄が添加される事を除いて夫々最大約0.05%、好適には0.03%に、制限されている。又所望の快削性を提供するために、硫黄の諒て又は一部の代りに、セレンが使用されてもよい。

不銹性と硝酸のような酸化性酸に於て100ミル/年より少い所望の最大損耗を提供するその効果のために、最少13.5%のクロムが本発明の合金には含有されなければならない。クロムはフェライト生成元素であるから、本発明の合金に許容されるクロムの最大量は、従つてこの効果によつて決定され、且つ約17%である。本発明の合金の酸化性酸に対する耐食性の効果のために、我々は好適には、最少約14.75%のクロムを含有して、重量で6.5%の沸騰硝酸中で50ミル/年以下の最大金属損耗を確保し、且つ最少15%のク

ロムを含有する場合には沸騰硝酸では本発明の合金の金属損耗は30ミル/年以下である。クロムのフェライト生成効果のために、我々はクロムの最大量を好適に約16.25%以下に制限しているが、然し、以下により完全に指摘する如く、合金のマルテンサイトの均衡が保持される事を確保するように、各水準のニッケル及びクロムで十分注意が払われなければならない。

ニッケルは本発明の合金の耐食性に対して実質的であり且つ、この目的に對して最少4%のニッケルを要する。ニッケルは又、顕微鏡組織を均衡させるように働き且つオーステナイト生成元素である。これらの目的のために、4~9%、好適には5~7%のニッケルが、本発明の合金には含有されている。合金の化学成分に於ては、10-15%以上の残留オーステナイトの存在を避けるために、大量のニッケル又はニッケル相当元素が少量のクロム又はクロム相当元素を伴う。必要な最少4%によつて提供された本発明の合金のニッケルの耐食効果は他の元素に於て同等のものは見出されないが、他のオーステナイト生成元素が、所望の性質に逆効果のない限り、約4%以上のニッケルの代りに使用する事が出来る。かくして、マンガンは望ましい代用ではないが、より完全に指摘されるように、コバルトは代用となる。

クロム同様モリブデンは、フェライト生成元素で、且つその効果は、本発明の合金でクロム当量を計算する場合に1%のモリブデンは1%のクロムと見做す程度である。モリブデンは本発明の合金に耐食性を加え、且つ硫酸のような還元性の酸の環境に、所望の耐食性を確保するに最も重要である。この目的のために、最少約0.5%のモリブデンが必要である。モリブデンは又、水素脆性に對して効果的で、特に本発明の合金によつて作られた製品が時効状態で水素を含有する環境にばく露された時に効果的である。モリブデンの含有量の多いデルタ・フェライトはクロムの多いデルタ・フェライトより、容易に腐食されるように見え、且つかくしてフェライトの生成を起す程多量にモリブデンが存在しないよう化学成分の均衡をとる事に注意しなければならぬ。従つて、我々は本発明の合金ではモリブデンを3%に制限する。最良の結果のためには0.75~2%のモリブデンが好適である。

7

モリブデンとタンクステンは本発明の合金に於て交代に使用する事が出来る。同等の効果を以てモリブデンを置換するためには、1%のモリブデンに対し約1.2~1.6%の割合のタンクステンが本発明の合金のモリブデン含有量の全部又は一部に代用する事が出来る。従つて、この出願に於て、モリブデンに關し述べられるとき、モリブデンとタンクステンは共同又は個々に、既述の割合のモリブデンの全部又は一部をタンクステンを以て置換する事を包含する事が理解されるべきである。

銅とモリブデン（又は当量のタンクステン）は硫酸による腐食に対する抵抗を強化するよう、本発明の合金と共に作用する。例えば、0.75%のモリブデンと共に1.5%の銅が含有されると、3%の銅か又は3%のモリブデンが含有されて他のものが含有されないものと同等が又はそれ以上の効果を提供する事を我々は発見した。銅は又、必要な耐食性を提供する場合の援助となり、特に硫酸のような還元性酸媒体による腐食に対する抵抗の援助をする。銅は又、焼鈍状態に於ける合金が、軟か過ぎるか又はより強度の必要な場合に、硬化の効果を提供する。約0.75%以下の存在の場合には、銅は効果がなく、且つ本合金の耐食性は得られない。約3%以上の銅の添加は本合金に有害な効果を与える。好適には銅は約2%に制限される。オーステナイト生成元素として、銅はニッケルの効果の1/2であり、且つかくして、銅の重量ペーセントは本発明の合金のニッケル当量含有量を計算するには0.5倍する。

既述の如く、コバルトは本発明の合金に於ては、ニッケルの若干とは代用出来るが、ニッケル含有量の全部とは代用出来ない。本発明の合金に於て、4%を超えるニッケルの各1%のニッケルに対して3%のコバルトの割合で、約6%までのコバルトが使用される。コバルトは本発明の合金に於ては、オーステナイト生成元素として、ニッケルの効果の約1/3であり、且つかくして化学成分の均衡をくずさないで、合金の含有量を増加する方法を提供する。コバルトが本発明の合金に存在するとき、その重量ペーセントの1/3のみが、本発明の合金のニッケル当量を計算するに使用される。

効果の理由から、本発明の合金の高温に於ける性質で、約0.01%までの硼素が本発明の合金に

8

含有されうるが、然し、粒界を腐食する硝酸のような酸媒体に、最も耐食性が望まれるときには、硼素は故意に加えられるべきではない。

集約のために、ニッケル、銅、炭素、窒素及び5 マンガンはオーステナイト生成元素として作用する事が注目される。その相関効果は次のように示される。

%ニッケル当量

$$-\% \text{Ni} + \frac{\% \text{Cu} + \% \text{Mn}}{2} + 3.0 \times \% \text{C} + 3.0 \times \% \text{N}$$

然し、安定化剤によつて結合された炭素はオーステナイト生成元素として計算されない。クロム、モリブデン及び窒素は本発明の合金ではデルタ・フェライトを形成する傾向がある。その相関効果は次のように示される。

$$\% \text{クロム当量} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + \frac{3 \times \% \text{Si}}{2}$$

フェライトを形成する元素は、又オーステナイトを安定化する。かくして与えられた量のニッケル当量に對しては、残留オーステナイトの量は、本発明の合金中のクロム当量が増加すると共に増加する。

先述から、本発明の合金に於ける可能な最少量のニッケル当量は約4.37%であり、且つ可能な25 最少量のクロム当量は約1.1%である。その関係は完全にマルテンサイト頭微鏡組織を提供する。本発明の合金に於て、化学成分を均衡させる案内として、4.37%のニッケル当量の水準に於て、我々のデータは約1.6%までのクロム当量が、1

~2%以上のデルタ・フェライトに導く事なく含有されうる事を示す事は注目される。本発明の合金に於けるクロム当量が約1.6%から約1.8%に増加するとき、ニッケル当量は4.37%から約8.6%に増加すべきである。関係は直線ではないけれども、合金の化学成分を均衡させるとき、案内としてそれを取扱うと有効である。又1.4%クロム当量水準に於て、本発明の合金のニッケル当量は約1.0%又は1/1.0又は2/1.0ペーセント少い程度の範囲であることは注目されるべきである。クロム当量が1.4%から約1.8%に増加すると、ニッケル当量は約1.0%から、1%程度少い約8.6%以下なければならない。これは又、厳密に直線関係ではないが、然し約1.0%の残留オーステナイト以上の存在を避けるように、合金

の化学成分を均衡させる際に案内としてそれを取扱うと有効である。

本発明の合金は容易に、良好な標準の実用的操業によって調製され且つ加工される。熱処理は決定的に重要ではなく、且つそれは約926.67～⁵1148.9℃(1700～2100°F)に、約1/2～1時間加熱することによって焼純されうる。我々は約982.22～1065.6℃(1800～1950°F)での焼純を試す。最少約7.05kg/mm²(100000psi)の0.2%降伏強度より強い強度を要するときには、本発明の合金は約426.67～537.78℃(800～1000°F)で約2～8時間加熱する事によって時効する事が出来る。

本発明の合金の次の実施例で、溶解され、実験用鋼塊に鋳造された。その鋼塊は鍛造、焼純され且つ試験片形成された。他に指示しない限り、焼純は982.22℃(1800°F)で1½時間行われ且つ、次に水中に急冷された。室温の引張り試験片は6.4mm(0.252")径、25.4mm(1")標点距離のものであつた。耐食性試験片は38.1mm×12.7mm×3.1mm(1½"×½"×⅛")で、試験環境にはばく銛する前後で0.001gr以内に注意深く秤量され、且つミル/年の腐食速度が計算された。使用せられた水素脆性の試験片は3.17mm(0.125")の標点径を有する6.35mm(0.25")径の長さ203.2mm(8")の丸棒であつた。総ての実施例で、磷と硫黄は0.01%以下であつた。

実施例 1

本発明の合金の特定の実施例として、次のものが溶解され、鋼塊に鋳造された。重量パーセントで

炭素	0.010
マンガン	0.38
珪素	0.32
クロム	14.83
ニッケル	5.77
モリブデン	1.49
銅	0.75
窒素	0.023
鉄	不可避的不純物を除いた残部

であつた。

その焼純状態に於て、合金はロツクウェルC

31の硬さを有し、室温に於ける引張性質として、約80.02kg/mm²(113500psi)の0.2%降伏強度、約100.8kg/mm²(143000psi)の最大引張強度を有し、伸び約16.5%、絞り約6.3%であつた。水素脆性に対する抵抗を試験するために、2つの試験片が室温で硫化水素を以て飽和した重量で5%のさく酸溶液中で56.4kg/mm²(80000psi)の応力を受けた。253時間の後どの試験片も破断せず、試験は中止せられた。焼純され、454.4.4℃(850°F)で4時間時効され冷却された後、2つの追加の試験片が、同じ水素を含有する環境で試験された。

289時間56.4kg/mm²(80000psi)の応力下での試験後、どの試験片も破断せず、試験は中止された。重量で6.5%の沸騰硝酸中で5～48時間試験の後、金属の損耗した平均速度が計算され、約3.3～3.4ミル/年である事が分った。試験片は又室温の重量で5%の硫酸に浸漬され、金属の損失はなかつた。本発明の合金の顕微鏡組織のX線回折分析は残留オーステナイトのない事を示したし、デルタ・フェライトを有しない事を示した。

実施例 2

本発明の合金の他の特定の実施例として、次のものが溶解され鋼塊に鋳造された。重量パーセントで

炭素	0.016
マンガン	0.30
珪素	0.26
クロム	15.58
ニッケル	5.94
銅	1.42
モリブデン	0.80
ニオブ	0.16
窒素	0.024
鉄	偶然の不純物を除いて残部

ものであつた。

その焼純状態に於て、本発明の合金は、ロツクウェルC29の硬さと室温の引張りで、約80.02kg/mm²(113500psi)の0.2%降伏強度と約104.7kg/mm²(148500psi)の最大引張強度を有し、伸び約16.5%、絞り約6.7%を有した。この合金の試験片は重量で6.5%の沸騰硝酸に浸漬され且つ、5～48時間の期

11

間の後金属が損耗した速度が計算され、平均約26~27ミル/年である事が分つた。この合金の4つの試験片が50°Cで重量で5%の硫酸に浸漬され且つ3~48時間の試験を受けた。それから、金属の損耗した速度が計算され、2つの試験片で、平均86ミル/年、他の2つの試験片で、111及び116ミル/年である事が分つた。室温の重量で5%の硫酸に於ては、試験片で金属の損耗はなかつた。水素脆性に対する試験として、試験片は、室温の硫化水素で飽和された重量で5%のさく酸中で56.4kg/cm²(80000psi)の応力を受けた。260時間の後、合金は水素脆性に感受性がない事を示して破断せず、試験は中止された。焼純状態に於ける合金のX線回折分析は約3%の残留オーステナイトを有する事を示した。

重量で65%の沸騰硝酸と室温及び50°C又はそれ以上の温度の硫酸による腐食に対する顕著な耐食性と、高強度及び水素脆性に無関係であるため、本発明の合金は化学工業及び石油工業に使用せられる部品の工作中特に適している。

又、耐食性と強度の獨得の組合せと、比較的の低価格のために、本発明の合金はポンプ軸、バルブ軸及び本体、管類、フアスナー及び航空機工業に使用せられる他の構造部材の製作に特に適している。

④特許請求の範囲

1 高い強度及び硝酸並びに硫酸における腐食と水素脆性とに對して良好な抵抗性の組み合わせを有する時効硬化可能な耐食性マルテンサイト・ステンレス鋼合金において、該ステンレス鋼合金は重量パーセントで

炭素	0.2以下
マンガン	3.5以下
珪素	2.5以下
磷	0.05以下
硫黄	0.5以下
セレン	0.5以下
クロム	13.5~17
ニッケル	4~9
モリブデン	0.5~3
銅	0.75~3
ニオブ	10×(炭素の重量パーセント) 以下

12

チタン	5×(炭素の重量パーセント) 以下
コバルト	6以下
硼素	0.01以下
ジルコウム	1以下
バナジウム	1以下
タンタル	

及び実質的に鉄と0.1以下の窒素を始めとする不可避な不純物との残部から成り、炭素量が0.03%あるいはそれ以上の場合ニオブ、チタニウム、ジルコニウム、バナジウム及びタンタルからなる元素群の少なくとも1元素の有効量によつて該炭素量は安定化し、それにより該炭素量は、前記ステンレス鋼合金がその焼純温度から急冷されあるいはオーステナイトを形成するため急冷された場合、硬化剤として作用しないようになり、該ステンレス鋼合金において硫黄とセレンの組み合わされた最大量は0.5%であり、更に1%のモリブデンに対し1.2~1.6%のタンクステンが等価であり且つタンクステンはモリブデンの全量あるいは一部と置換することができ、該ステンレス鋼合金中で

$$\% \text{Ni 当量} = \% \text{Ni} + \frac{\% \text{Cu} + \% \text{Mn}}{2} + 3.0$$

$$\times \% \text{C}^* + 3.0 \times \% \text{N} + \frac{\% \text{O}}{3}$$

但し% C* は安定化されない炭素パーセントとして計算される%ニッケル当量は4.37%以上10%以下であり、

$$\% \text{Cr 当量} = \% \text{Cr} + \% \text{Mn} + \frac{3 \times \% \text{Si}}{2}$$

として計算される%クロム当量は14%以上18.5%以下であり、該ステンレス鋼合金中でニッケル当量及びクロム当量の量は、4.37%のニッケル当量ではクロム当量が16%以下であり、該クロム当量が16%から18.5%に変動する際ニッケル当量は4.37%から8.6%に変動するようになつております、1.4%のクロム当量でニッケル当量は10%以下であり、該クロム当量が約14%から18.5%に増大する際最大ニッケル当量は10%から8.6%に減少するようになつております、該ステンレス鋼合金は上記元素の範囲内で均衡をとられて、その結果焼純し且つ急冷された状態において1~2%以上のデルタ・フェライトを有さずかつ10~15%以上のオーステナイトを含有

13

せず炭素による硬化のないマルテンサイト微細組織と、室温で少なくとも 66.7 kg/mm^2 (95,000 p.s.i.)の0.2%降伏強度と、を有することを特

14

徴とする耐食性マルテンサイト・ステンレス鋼合金。